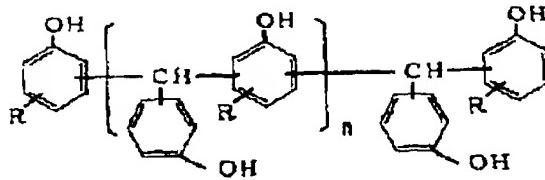


# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04258624  
 PUBLICATION DATE : 14-09-92

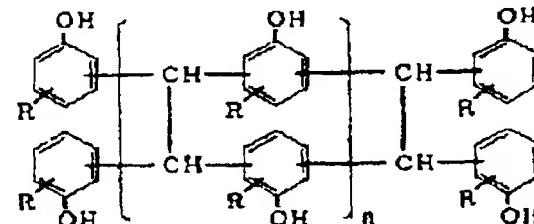


APPLICATION DATE : 09-02-91  
 APPLICATION NUMBER : 03039510

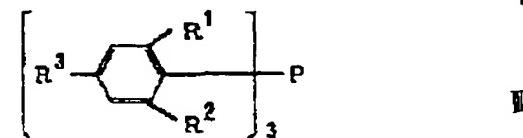
APPLICANT : TOSHIBA CHEM CORP;

INVENTOR : SAWAI KAZUHIRO;

INT.CL. : C08G 59/32 C08G 59/40 C08K 3/36  
 C08L 61/06 C08L 63/00 C08L 63/00  
 H01L 23/29 H01L 23/31



TITLE : SEALING RESIN COMPOSITION AND  
 SEALED SEMICONDUCTOR DEVICE



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a sealing resin composition having good moldability and excellent humidity resistance and soldering-heat resistance by mixing a specified alkyl-modified polyepoxy resin with a polyphenolic resin, a specified amount of a specified phosphine compound and a silica powder.

CONSTITUTION: The title composition is obtained by mixing (A) an alkyl-modified polyepoxy resin prepared by epoxidizing the phenolic hydroxyl groups of a resin obtained by reacting an alkyl-substituted hydroxybenzaldehyde, derived by substituting the ring hydrogen atoms of hydroxybenzaldehyde with alkyl groups, with an alkyl-substituted phenol, derived by substituting the ring hydrogen atoms of phenol with alkyl groups with (B) a polyphenolic resin of formula I or II (wherein (n) is 0 or an integer of 1 or greater; R is  $C_mH_{2m+1}$ ; and (m) is 0 or an integer of 1 or greater), (C) a tris(o,p-substituted phenyl) phosphine of formula III (wherein R<sup>1</sup> to R<sup>3</sup> are each an electron-donating group or H, and at least one of them is an electron-donating group) and (D) a silica powder, wherein component C is used in an amount of 0.01-5wt.%.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-258624

(43)公開日 平成4年(1992)9月14日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F 1	技術表示箇所
C 08 G 59/32	NHK	8416-4 J		
59/40	N J L	8416-4 J		
C 08 K 3/36	N K X	7167-4 J		
C 08 L 61/06	L N B	8215-4 J		
		8617-4 M	H 01 L 23/30	
			審査請求 未請求 請求項の数 2(全 6 頁) 最終頁に統ぐ	

(21)出願番号	特願平3-39510	(71)出願人	390022415 東芝ケミカル株式会社 東京都港区新橋3丁目3番9号
(22)出願日	平成3年(1991)2月9日	(72)発明者	小久保 正典 埼玉県川口市領家5丁目14番25号 東芝ケ ミカル株式会社川口工場内
		(72)発明者	沢井 和弘 埼玉県川口市領家5丁目14番25号 東芝ケ ミカル株式会社川口工場内
		(74)代理人	弁理士 諸田 英二

(54)【発明の名称】 封止用樹脂組成物及び半導体封止装置

(57)【要約】

【構成】 本発明は、(A)アルキル置換ヒドロキシベンズアルデヒドで架橋したノボラック型特定構造のアルキル変性多官能エポキシ樹脂、(B)特定構造の多官能フェノール樹脂、(C)トリス(オルト・パラ置換フェニル)ホスフィン及び(D)シリカ粉末を必須成分とし、樹脂組成物に対して前記(C)のトリス(オルト・パラ置換フェニル)ホスフィンを0.01~5重量%の割合に含有してなることを特徴とする封止用樹脂組成物であり、またこの封止用樹脂組成物の硬化物によって封止された半導体封止装置である。

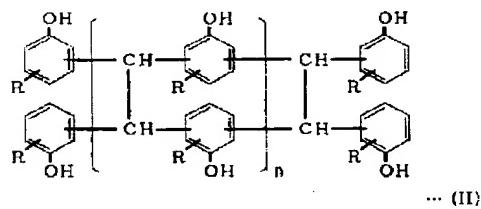
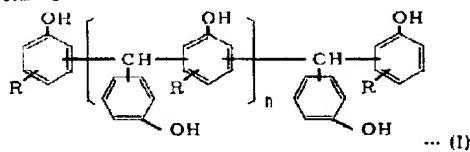
【効果】 この組成物は薄肉部の成形性に優れ、また吸湿の影響が少なく、特に封止後の半田浸漬後や半田リフロー後の耐湿性、半田耐熱性に優れているので、長期信頼性を保証できる半導体封止装置が得られる。

1

## 【特許請求の範囲】

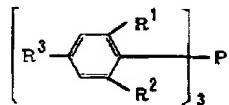
【請求項1】 (A) ヒドロキシベンズアルデヒドの芳香族環水素をアルキル基で置換したアルキル置換ヒドロキシベンズアルデヒド類とフェノールの芳香族環水素をアルキル基で置換したアルキル置換フェノール類とを反応して得られる樹脂におけるフェノール性水酸基をエボキシ化したアルキル変性多官能エポキシ樹脂(但し、アルキル置換ヒドロキシベンズアルデヒド類のアルキル基が $C_nH_{2n+1}$ ,  $m \geq 1$  の整数であり、アルキル置換フェノール類のアルキル基が $C_nH_{2n+1}$ ,  $10 \geq n \geq 1$  の整数である)、(B) 次の一般式(I)又は(II)で示される多官能フェノール樹脂

## 【化1】



(但し式中、nは0又は1以上の整数を、Rは $C_nH_{2n+1}$ を、mは0又は1以上の整数を表す)。(C) 次の一般式で示されるトリス(オルト・パラ置換フェニル)ホスフィン

## 【化2】

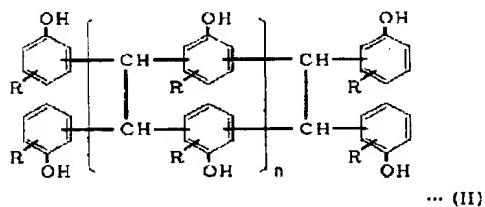
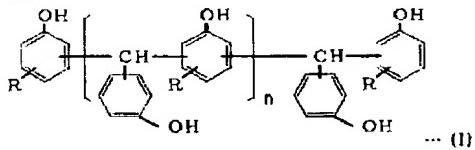


(但し式中、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>は電子供与基もしくは水素原子を表し、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>のうち少なくとも1つは電子供与基である)、及び(D)シリカ粉末を必須成分とし、樹脂組成物に対して前記(C)のトリス(オルト・パラ置換フェニル)ホスフィンを0.01～5重量%の割合に含有してなることを特徴とする封止用樹脂組成物。

【請求項2】 (A) ヒドロキシベンズアルデヒドの芳香族環水素をアルキル基で置換したアルキル置換ヒドロキシベンズアルデヒド類とフェノールの芳香族環水素をアルキル基で置換したアルキル置換フェノール類とを反応して得られる樹脂におけるフェノール性水酸基をエボキシ化したアルキル変性多官能エポキシ樹脂(但し、アルキル置換ヒドロキシベンズアルデヒド類のアルキル基が $C_nH_{2n+1}$ ,  $m \geq 1$  の整数であり、アルキル置換フェ

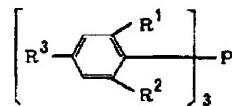
ノール類のアルキル基が $C_nH_{2n+1}$ ,  $10 \geq n \geq 1$  の整数である)、(B)次の一般式(I)又は(II)で示される多官能フェノール樹脂

## 【化3】



(但し式中、nは0又は1以上の整数を、Rは $C_nH_{2n+1}$ を、mは0又は1以上の整数を表す)。(C) 次の一般式で示されるトリス(オルト・パラ置換フェニル)ホスフィン

## 【化4】



(但し式中、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>は電子供与基もしくは水素原子を表し、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>のうち少なくとも1つは電子供与基である)、及び(D)シリカ粉末を必須成分とし、樹脂組成物に対して前記(C)のトリス(オルト・パラ置換フェニル)ホスフィンを0.01～5重量%の割合に含有した封止用樹脂組成物の硬化物によって、半導体装置が封止されてなることを特徴とする半導体封止装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、成形性が良く、耐湿性、半田耐熱性にも優れた封止用樹脂組成物、及びそれにより封止した半導体封止装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体装置において、薄いパッケージの実用化が推進されている。例えば集積回路におけるフラットパッケージや、SOP (smalloutline package)、T S O P (thin small outline package)、またパワートランジスタにおけるアイソレーションタイプのパッケージ等は、半導体素子の上面やアイソレーションタイプパッケージの裏面等で、約0.1～0.5mm程度という薄内の部分に樹脂を充填しなければならなくなっている。一方、表面実装型のパッケージは、それを回路基板に取り付ける場合に半田浸漬方式や半田リフロー方

3

式が採用され、パッケージを構成する封止樹脂にとって一層厳しい環境になっている。

【0003】従来の封止樹脂は、ノボラック型エポキシ樹脂、ノボラック型フェノール樹脂、シリカ粉末および公知の硬化促進剤からなるものであるが、この封止樹脂で封止すると、薄肉の部分に樹脂が充填されず巣やフレを生じる等成形性が悪く、耐湿性の低下や外観不良を生じる欠点があった。また、上記従来の封止樹脂で封止した半導体装置は、装置全体の半田浴浸漬等を行うと耐湿性が低下するという欠点があった。特に吸湿した半導体装置を半田浴に浸漬した場合には、封止樹脂と半導体素子、封止樹脂とリードフレームとの間の剥がれや、内部の樹脂クラックが生じて著しい耐温劣化を起こし、電極の腐食による断線や水分によるリーク電流を生じる。その結果、半導体装置は長期間の信頼性を保証することができないという欠点があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の欠点を解消するためになされたもので、薄肉部の成形性に優れ、また吸湿の影響が少なく、特に半田浴漬後や半田リフロー後の耐湿性、半田耐熱性に優れ、長期信頼性を保証できる封止用樹脂組成物及び半導体封止装置を提供することを目的としている。

## 【0005】

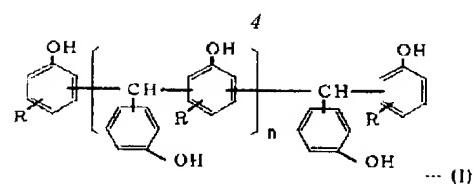
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成しようと銳意研究を重ねた結果、後述するような組成物を用いることによって、薄肉部の成形性、耐湿性、半田耐熱性に優れた封止用樹脂組成物及び半導体封止装置が得られることを見いだし、本発明を完成したものである。

【0006】すなわち、本発明は、(A) ヒドロキシベンズアルデヒドの芳香族環水素をアルキル基で置換したアルキル置換ヒドロキシベンズアルデヒド類とフェノールの芳香族環水素をアルキル基で置換したアルキル置換フェノール類とを反応して得られる樹脂におけるフェノール性水酸基をエポキシ化したアルキル変性多官能エポキシ樹脂（但し、アルキル置換ヒドロキシベンズアルデヒド類のアルキル基が $C_nH_{2n+1}$ ,  $n \geq 1$  の整数であり、アルキル置換フェノール類のアルキル基が $C_mH_{2m+1}$ ,  $10 \geq m \geq 1$  の整数である）、(B) 次の一般式(I)又は(II)で示される多官能フェノール樹脂

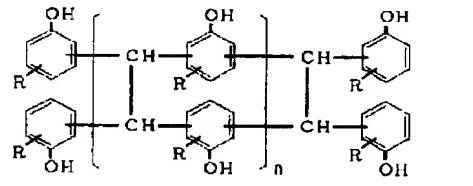
## 【0007】

## 【化5】

10



… (I)



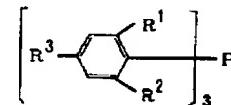
… (II)

（但し式中、nは0又は1以上の整数を、Rは $C_nH_{2n+1}$ を、mは0又は1以上の整数を表す）、(C)次の一般式で示されるトリス（オルト・パラ置換フェニル）ホスフィン

## 【0008】

## 【化6】

20



（但し、式中 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ は電子供与基もしくは水素原子を表し、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ のうち少なくとも1つは電子供与基である。）、及び(D)シリカ粉末を必須成分とし、樹脂組成物に対して前記(C)のトリス（オルト・パラ置換フェニル）ホスフィンを0.01～5重量%の割合に含有してなることを特徴とする封止用樹脂組成物である。またこの封止用樹脂組成物の硬化物によつて、半導体装置が封止されていることを特徴とする半導体封止装置である。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】本発明に用いる(A)アルキル変性多官能エポキシ樹脂としては、アルキル置換ヒドロキシベンズアルデヒド類とアルキル置換フェノール類とを反応して得られるフェノール性水酸基をエポキシ化したので、その分子中その骨格構造を有する限り、分子構造、分子量等に特に制限されることはなく、広く使用することができます。

【0011】(A)アルキル変性多官能エポキシ樹脂として、次の構造式のものを例示することができる。

## 【0012】

## 【化7】

6

変性樹脂を混合して使用することができる。

【0016】本発明に用いる(C)トリス(オルト・パラ置換フェニル)ホスフィンは、前記の一般式を有するもので、トリフェニルホスフィンにおけるフェニル基のオルト・パラ位に電子供与基を置換したものであるが、必ずしもすべて置換したものでなくてもよい。すなわち、1つのオルト位のみ、オルト位とパラ位、オルト位とオルト位、パラ位のみ、2つのオルト位とパラ位に置換されたものである。電子供与基の種類としては、アルコキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン基、アルキル基等が挙げられる。トリス(オルト・パラ置換フェニル)ホスフィンは硬化促進剤として使用される。また、このトリス(オルト・パラ置換フェニル)ホスフィンの他に硬化促進剤として公知のイミダゾール系促進剤、ジアザビシクロウニデン(DBU)系促進剤、リン系促進剤、その他の促進剤を併用することができる。

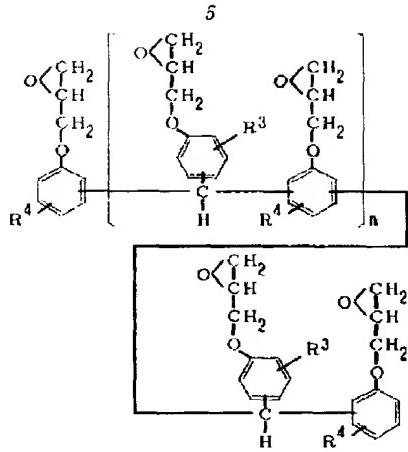
【0017】(C)トリス(オルト・パラ置換フェニル)ホスフィンの配合割合は、樹脂組成物に対して0.01～5重量%含有することが望ましい。その割合が0.0201重量%未満では、樹脂組成物のゲルタイムが長く、また硬化特性も悪く好ましくない。5重量%を超えると極端に流動性が悪くなつて成形性に劣り、また電気特性も悪くなり、さらに耐湿性が劣り好ましくない。

【0018】本発明に用いる(D)シリカ粉末としては、一般に使用されているシリカ粉末が広く使用されるが、それらの中でも不純物濃度が低く、平均粒径30μm以下のものが望ましい。平均粒径が30μmを超えると耐湿性および成形性が劣り好ましくない。

【0019】本発明の封止用樹脂組成物は、アルキル変性多官能エポキシ樹脂、多官能フェノール樹脂、トリス(オルト・パラ置換フェニル)ホスフィン硬化促進剤およびシリカ粉末を必須成分とするが、本発明の目的に反しない限度において、また必要に応じて、例えば天然ワックス類、合成ワックス類、直鎖脂肪酸の金属塩、酸アミド、エステル類、パラフィン類の離型剤、三酸化アンチモン等の難燃剤、カーボンブラック等の着色剤、シランカップリング剤、硬化促進剤、ゴム系やシリコーン系の低応力付与剤等を適宜添加配合することができる。

【0020】本発明の封止用樹脂組成物を成形材料として調製する場合の一般的な方法は、前述した各成分、すなわち、アルキル変性多官能エポキシ樹脂、多官能フェノール樹脂、トリス(オルト・パラ置換フェニル)ホスフィンの硬化促進剤、シリカ粉末、その他を配合し、ミキサー等によって十分均一に混合する。さらに熱ロールによる溶融混合処理又はニーダー等による混合処理を行い、次いで冷却固化させ適当な大きさに粉碎して成形材料とすることができる。この成形材料を電子部品あるいは電気部品の封止用として、また被覆、絶縁等に適用し、優れた特性と信頼性を付与することができる。

【0021】本発明の半導体封止装置は、上記の封止用

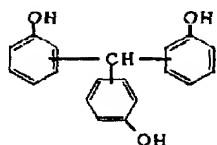


(但し式中、R<sup>3</sup>はC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, m≥1の整数であり、R<sup>4</sup>はC<sub>m</sub>H<sub>2m-1</sub>, 10≥n≥1の整数である)また、(A)アルキル変性多官能エポキシ樹脂には、必要に応じてノボラック型エポキシ樹脂やエピビス系エポキシ樹脂を併用することもできる。これらのアルキル変性多官能エポキシ樹脂は、単独又は2種以上使用することができる。

【0013】本発明に用いる(B)多官能フェノール樹脂は、前記の(I), (II)式で示されるように三官能もしくは四官能以上のフェノール樹脂で、その分子中に前記骨格構造を有する限り、そのほかの分子構造、分子量等特に制限されることなく、広く使用することができる。具体的な(B)多官能フェノール樹脂の例として、次式のような三官能及び四官能のフェノール樹脂

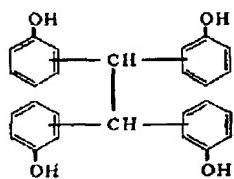
【0014】

【化8】



【0015】

【化9】



等が挙げられ、これらは単独又は2種以上使用することができる。さらに多官能フェノール樹脂の他に、フェノール、アルキルフェノール等のフェノール類と、ホルムアルデヒドあるいはパラホルムアルデヒドとを反応させて得られるノボラック型フェノール樹脂およびそれらの

樹脂組成物を用いて、半導体装置を封止することにより製造することができる。封止を行う半導体装置としては、例えば、集積回路、大規模集積回路、トランジスタ、サイリスタ、ダイオード等で特に限定されるものではなく広く使用できる。封止の最も一般的な方法としては、低圧トランസファー成形法があるが、射出成形、圧縮成形、注形等による封止も可能である。封止用樹脂組成物は封止成形の後に加熱して硬化させ、最終的にはこの組成物の硬化物によって封止された半導体装置が得られる。加熱による硬化は150°C以上の温度で硬化させることが望ましい。

## 【0022】

【作用】本発明の封止用樹脂組成物および半導体封止装置は、アルキル変性多官能エポキシ樹脂、多官能フェノール樹脂、トリス（オルト・パラ置換フェニル）ホスフィン硬化促進剤を用いて反応させることによって目的を達成したものである。即ち、トリス（オルト・パラ置換フェニル）ホスフィン硬化促進剤を所定量配合させ、樹脂組成物のゲル化時間、流動性をコントロールしたので薄肉部の充填性が良くなり耐湿性の向上とともに優れた成形性を付与した。また、アルキル変性多官能エポキシ樹脂と多官能フェノール樹脂とを反応させることによって、ガラス転移温度を上昇させ、熱時の特性を向上させるとともに樹脂組成物の吸湿性が少なくなる。その結果、半田浸漬や半田リフローを行っても樹脂クラックの発生がなくなり、特に耐湿性劣化がなくなるものである。

## 【0023】

【実施例】次に本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。以下の実施例および比較例において「%」とは「重量%」を意味する。

## 【0024】実施例1

化7のアルキル変性多官能エポキシ樹脂17%、化8の三官能フェノール樹脂8%、トリス（2,6-ジエトキシフェニル）ホスフィンの硬化促進剤0.3%、シリカ粉末74%、エステルワックス0.3%およびシランカップリング剤0.4%を常温で混合し、さらに90~95°Cの温度で混練し、冷却した後粉碎して成形材料（A）を製造した。

## 【0025】実施例2

化7のアルキル変性多官能エポキシ樹脂12%、化8の三官能フェノール樹脂6%、トリス（2,6-ジエトキシフェニル）ホスフィンの硬化促進剤0.3%、シリカ粉末81%、エステルワックス0.3%およびシランカップリング剤0.4%を常温で混合し、さらに90~95°Cの温度で混練し、冷却した後、粉碎して成形材料（B）を製造した。

## 【0026】比較例1

o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂17%、ノボラック型フェノール樹脂8%、シリカ粉末74%、イミダゾール系硬化促進剤0.3%、エステルワックス0.3%およびシランカップリング剤0.4%を実施例1と同様にして成形材料（C）を製造した。

## 【0027】比較例2

o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂12%、ノボラック型フェノール樹脂6%、シリカ粉末81%、イミダゾール系硬化促進剤0.3%、エステルワックス0.3%およびシランカップリング剤0.4%を比較例1と同様にして成形材料（D）を製造した。

【0028】実施例1~2及び比較例1~2で製造した成形材料（A）~（D）及びこれらを用いて製造した半導体封止装置について、成形性及び耐湿性について試験したのでその結果を表1に示した。本発明はいずれも優れており、本発明の顕著な効果を確認することができた。

## 【0029】

## 【表1】

(単位)

項目	例		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
	実施例 1	実施例 2				
成形材料	A	B	C	D		
成形性						
スパイアルフロー (mm) * 1	99	55	95	50		
ゲル化時間 (秒) * 2	30	45	30	40		
スリット流れ (mm) * 3						
200 μm スリット	490	120	100	30		
300 μm スリット	610	180	150	60		
10 μm バリ	1.3	2.5	1.2	2.5		
QFP成形性* 4	0/500	—	15/500	—		
絶縁型パワートランジスタの成形性* 5	—	0/500	—	18/500		

	9	10	
耐湿性 (H) [PCT 4気圧]			
DIP 16ピン	810	—	50
MOSICテスト素子* <sup>6</sup>	—	560	—
TO-220型			20
テスト素子* <sup>8</sup>			

\*1 : 成形材料を用いて、175°Cの金型で 100kg/cm<sup>2</sup> の圧力をかけスパイラルの流動距離を測定した

\*2 : 175 °Cの熱板上で成形材料がゲル化するまでの時間を測定した

\*3 : 成形材料を用い、175°Cの金型で 100kg/cm<sup>2</sup> の圧力をかけて、200 μm, 300 μm, 10 μm のすき間を流れる流動距離を測定した

\*4 : 成形材料を用いて、QFP (14×14×1.4mm) パッケージに 8×8mm のダミーチップを納め、パッケージ 500個の中でのチップ上面の充填不良数を測定した

\*5 : 成形材料を用いて、TO-220型パッケージにダミーチップを納め、パッケージ 500個中の裏面の充填不良数を測定した

\*6 : 成形材料を用いて、DIP-16ピンMOSIC 20

テスト素子、又はTO-220型テスト素子を封止した半導体封止装置それぞれについて、PCT 4気圧の条件下アルミニウム配線のオープン不良が50%に達するまでの時間を測定した。

#### 【030】

【発明の効果】以上の説明および表1から明らかなように、本発明の封止用樹脂組成物は、成形性に優れ、吸湿の影響が少なく、半田浴浸漬後の耐湿性、半田耐熱性に優れているため、薄肉部によく充填し、巣やフクレの発生がなく、樹脂組成物と半導体装置あるいは樹脂組成物とリードフレーム間の剥がれや内部樹脂クラックの発生がなく、また電極の腐食による断線や水分によるリーク電流の発生もない、優れた信頼性の高い半導体封止装置が得られた。

#### フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 63/00	NHQ	8416-4 J		
	NJS	8416-4 J		
H 01 L 23/29				
23/31				